

Sklovité trosky z pecí z Nitry z pohľadu Mössbauerovej spektroskopie.

Danica Staššiková–Štukovská, Július Dekan, Marcel Miglierini

Spracované za podpory grantu VEGA 2/5060/25

V roku 1960 boli pri záchrannom archeologickom výskume vyvolanom stavbou teplárne v Nitre preskúmané štyri zvyšky pecí datované do 9. storočia. Pece boli bez interdisciplinárneho výskumu interpretované ako pravdepodobne sklárske vzhľadom na sklovité odpady výroby, ktoré sa vo výplni objektov a v okolí nachádzali (Chropovský 1974, 165–166). K interdisciplinárnemu spracovaniu nálezov sme pristúpili v rámci projektu VEGA venovanom sklárskym technológiám. Identifikovali sa 2 druhy trosiek a to železiarske a už spomínané sklovité, ktoré boli interdisciplinárne analyzované a publikované v rámci podujatí Industriálnej archeológie (Pribulová/Mihok/Staššiková–Štukovská 2002; Staššiková–Štukovská/Piško 2003). Z výskumu trosiek vyplynulo, že sa jedná o odpadné produkty z výroby alebo spracovania železa, z väčšej časti z kováčskej výroby železných predmetov (Pribulová/Mihok/Staššiková–Štukovská 2002, 19). Sklovité trosky (obr. 1) boli analyzované z pohľadu chemického zloženia, na základe ktorého sa súvis so sklárskou výrobou spochybnil a vyslovila sa pravdepodobná interpretácia súvisu s hutníckou alebo kováčskou výrobou železa. Sklovitý vzhľad mohol byť výsledkom využitia bližšie nešpecifikovaných postupov týkajúcich sa zlepšovania tavitelnosti železa pomocou struskotvorných prísad (Staššiková–Štukovská / Piško 2003, 29). Ako príklad možno poukázať na zvarovanie železa, pri ktorom sa na rozpúšťanie okují využíva zvarovací prášok, ktorý môže tvoriť kremitý piesok, práškový íl, borax alebo iné silikáty (Pleiner 1962, 34).

Tieto výsledky možno považovať do určitej miery za prekvapujúce. Nemyslí sa tak ani na fakt, že struskotvorné prísady pomáhajú ku kvalite výroby a spracovania železa, čo je v metalurgii železa známa skutočnosť, ako obdobie (9. storočie) v ktorom sa táto technológia využila v takej miere ako dokladajú sklovité artefakty. Z okruhu historickej železiarskej výroby sa uvádzajú zriedkavé príklady použitia struskotvorných prísad skôr pri výrobe železa (Pleiner 1958, 14), ale podobný príklad sklovitých trosiek ako sú nálezy z Nitry z obdobia včasného stredoveku alebo starších epoch z územia strednej Európy nie je nám známy. Do určitej miery je táto skutočnosť výsledkom stavu výskumu, ktorý sa vo väčšej miere venuje hotovým produktom a v oveľa menšej miere struskám. Ani pri opise odpadných produktov kováčskej výroby sa podobné odpady nespomínajú (Pleiner 1962, 22–23). Z toho vyplýva potreba dôsledného výskumu sklovitých artefaktov z Nitry v kontexte ich súvisu s výrobou a spracovaním železa. Z toho dôvodu sa pristúpilo k sérii ďalších analýz s využitím metódy Mössbauerovej spektroskopie. Prvá séria týchto analýz je predmetom tohto príspevku.



Obr. 1 Nitra, sklovitá forma železiarskej strusky z pozostatkov pecí z 9. storočí

Experimentálne detaily

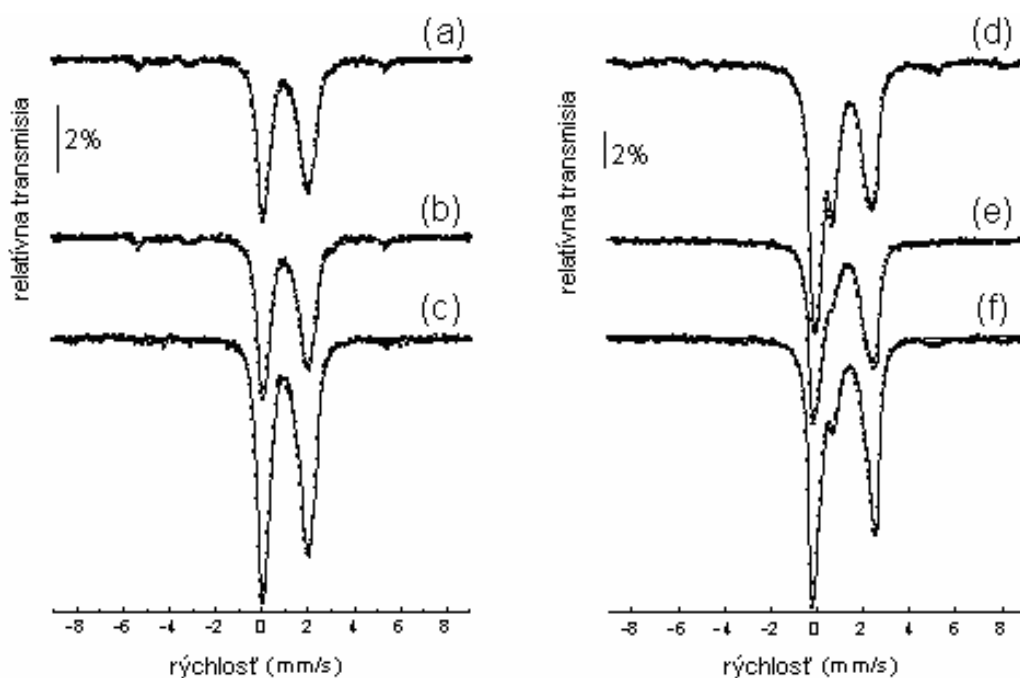
Vzorky pre Mössbauerovské merania boli rozdelené do dvoch skupín: (i) sklovité trosky (označené ako G) a železiarske trosky (S). Na samotné merania boli pripravené tri rôzne vzorky pre každú zo skupín. Každá zo vzoriek bola meraná pri izbovej teplote (RT) a taktiež pri teplote tekutého dusíka (LNT) v transmisnej geometrii s použitím zdroja $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Ako kalibračný materiál bolo použité $\alpha\text{-Fe}$. Hyperjenné parametre boli vyhodnocované pomocou programu CONFIT. Použili sme fitovací model, ktorý pozostával zo štyroch dubletov pre paramagnetické komponenty a jeden, prípadne dva sextety, pre magneticky rozštiepené komponenty.

Diskusia a výsledky

Mössbauerove spektrá namerané pri izbovej teplote sú znázornené na *obrázku 2*. Všetky vykazujú dobre viditeľné paramagnetické časti spektra, ktoré pozostávajú zo štyroch dubletov s odlišnými izomérnymi posunmi (IS) a kvadrupólovými štiepeniami (QS). Spomínané spektrálne parametre umožnili identifikáciu jednotlivých pozícií atómov železa, a taktiež z nich bolo určené prislúchajúce koordináčne číslo.

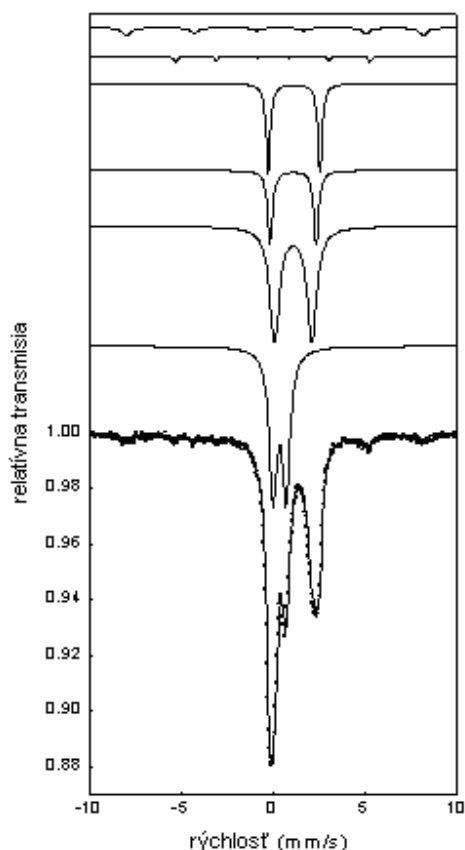
Napriek dominantnému podielu dubletov, v spektrách G1, G2 a S1 sa nachádzajú aj magneticky rozštiepené komponenty, ktoré reprezentujú $\alpha\text{-Fe}$ (metalické železo) a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit).

Spektrálne parametre jednotlivých komponentov ako izomérny posun (IS), kvadrupólové štiepenie (QS), plocha spektrálnej čiary (A_{rel}), sú uvedené v *tabuľke 1*. Chyby v určovaní jednotlivých parametrov sú ± 0.02 mm/s, ± 0.02 mm/s, a ± 0.5 %, podľa horeuvedeného poradia.



Obr. 2 ^{57}Fe mössbauerovské spektrá G1 (a), G2 (b), G3 (c), S1 (d), S2 (e), a S3 (f) namerané pri izbovej teplote (300 K)

Rozklad typického Mössbauerského spektra na jednotlivé komponenty je uvedený na *obr. 3*. Aj keď príspevok magneticky rozštiepených komponentov v pomernom zastúpení je minimálny, ich prítomnosť v spektre je jednoznačná.



Obr. 3 Mössbauerovské spektrum vzorky S1 merané pri RT rozložené na jednotlivé komponenty

Tab. 1 Parametre Mössbauerovských spektier nameraných pri izbovej teplote pre vzorky G1–G3 a S1–S3: IS – izomérny posun, QS – kvadrupólové štiepenie, A_{rel} – spektrálna plocha, B – hyperjemné pole (len pre sextety)

| číslo vzorky | vzorka G – skupina (i) | | | | vzorka S – skupina (ii) | | | |
|--------------|------------------------|-----------|---------------|----------------------------|-------------------------|-----------|---------------|--|
| | IS (mm/s) | QS (mm/s) | A_{rel} (%) | poznámka | IS (mm/s) | QS (mm/s) | A_{rel} (%) | poznámka |
| 1 | 0.01 | 0.00 | 5 | α -Fe (B = 33.08 T) | 0.00 | 0.00 | 2 | α -F (B = 32.90 T) |
| | – | – | – | – | 0.26 | –0.28 | 4 | Fe ₂ O ₃ (B = 50.23 T) |
| | 1.19 | 2.23 | 12 | Fe ²⁺ , 6 | 1.16 | 2.82 | 12 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 1.14 | 1.84 | 53 | Fe ²⁺ , 4 | 1.11 | 2.51 | 12 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 0.82 | 1.92 | 21 | Fe ²⁺ , 4 | 1.11 | 2.02 | 35 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 0.75 | 1.46 | 9 | Fe ³⁺ , 6 | 0.38 | 0.70 | 35 | Fe ³⁺ , 4 |
| 2 | 0.01 | 0.00 | 4 | α -Fe (B = 33.08 T) | – | – | – | – |
| | 1.19 | 2.24 | 19 | Fe ²⁺ , 6 | 1.17 | 2.86 | 24 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 1.19 | 1.80 | 31 | Fe ²⁺ , 4 | 1.14 | 2.56 | 22 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 0.89 | 1.96 | 29 | Fe ²⁺ , 4 | 1.13 | 2.02 | 31 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 0.82 | 1.52 | 17 | Fe ³⁺ , 6 | 0.38 | 0.75 | 23 | Fe ³⁺ , 4 |
| 3 | 1.08 | 2.46 | 21 | Fe ²⁺ , 4 | 1.18 | 2.80 | 25 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 1.05 | 2.04 | 32 | Fe ²⁺ , 4 | 1.17 | 2.26 | 35 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 1.02 | 1.62 | 33 | Fe ³⁺ , 6 | 0.92 | 2.12 | 20 | Fe ²⁺ , 4 |
| | 0.94 | 1.12 | 14 | Fe ³⁺ , 6 | 0.48 | 0.48 | 20 | Fe ³⁺ , 4 |

Vo vzorkách typu G boli nájdené dva typy dvojvalenčných Fe atómov s koordinačnými číslami 4 a 6, a trojvalenčné Fe v koordinácii 6. Na druhej strane, vzorky typu S vykazujú prítomnosť Fe²⁺ s koordinačným číslom 4, a Fe³⁺ taktiež v tetrahedrálnej koordinácii. Je dôležité podotknúť, že

dvojvalenčné Fe atómy s koordinačným číslom 4, ktoré sa nachádzajú v oboch skupinách vzoriek (S a G), majú rozdielne spektrálne parametre IS a QS.

Komponenty v spektrách meraných pri teplote tekutého dusíka nepreukázali žiadne zmeny v kvalitatívnom zložení jednotlivých spektier. Taktiež žiaden z paramagnetických dubletov sa pri nízkych teplotách nerozštiepil na sextet.

Prítomnosť metalického železa v sklách je dosť neobvyklá. Z tohto dôvodu je skôr vhodné sa zamyslieť nad inou interpretáciou nálezov pôvodne považovaných za sklársku trosku. Železo sa v sklách nachádza obvykle vo forme Fe_2O_3 buď na štruktúrálnej Fe^{3+} tetrahedrálnej pozícii, charakterizovanej kvadrupólovým dubletom, alebo ako Fe^{3+} prislúchajúce ostatným štruktúrnym pozíciám. S tohto pohľadu prítomnosť Fe^{3+} v tetrahedrálnej koordinácii vo všetkých vzorkách zo skupiny (ii), ako aj prítomnosť $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v S1 môže poukazovať na sklársky pôvod týchto vzoriek, no prítomnosť $\alpha\text{-Fe}$ tento záver vylučuje. Hematit vo vzorke S1 je pravdepodobne koróznym produktom metalického železa, ktoré sa tiež nachádza v tejto vzorke.

Prítomnosť $\alpha\text{-Fe}$ v niektorých vzorkách zo skupiny (i) poukazuje na predpoklad, že ani tento sklovitý materiál nepochádza zo sklárskej výroby. Ďalej, Fe^{3+} ióny, identifikované vo vzorkách G1 a G3, sa nenachádzajú v tetrahedrálnej koordinácii. Preto existuje predpoklad, že napriek ich sklovitému vzhľadu, skupina vzoriek (i) nepochádza zo sklárskej výroby, ale tieto vzorky mohli tvoriť súčasť prísad pre kováčsku výrobu.

Záver

^{57}Fe Mössbauerské merania vykonané na dvoch skupinách vzoriek poskytli poznatky o kompozícii týchto materiálov. Prítomnosť metalického železa v dvoch vzorkách, ktoré boli pôvodne označené ako odpad sklárskej výroby, znamená, že táto ich špecifikácia je pravdepodobne nesprávna. Zdá sa, že pôvod týchto vzoriek (skupina (i)) je totožný so skupinou (ii). Všetky vzorky sú pravdepodobne železné trosky alebo troskotvorné prísady používané pri kováčskej výrobe.

Prvá séria analýz potvrdila a spresnila výsledky interpretované z analýz chemického zloženia s definitívnym súvisom s výrobou a spracovaním železa (*Staššiková–Štukovská/Plško 2003*). Interpretáciu pozostatkov pecí z Nitry ako sklárskych (*Chropovský 1974, 165–166*) sklovité artefakty nepotvrdzujú. Uvedené archeologické nálezy treba považovať za pozostatky pôvodne vyhňových objektov a pecí súvisiacich s kováčskou výrobou, nie je vylúčený ani súvis s hutníckou výrobou (štyri zachované pozostatky pecí sú rôzne). Je nepochybné, že interpretácia objektov bude možná až po vypublikovaní nálezových okolností, ktoré stále nie sú dostupné. Inou otázkou zostáva analýza artefaktov, kde doterajšie výsledky dovoľujú spresniť otázky ďalšieho výskumu týchto nálezov s využitím Mössbauerovej spektroskopie.

Literatúra

- CHROPOVSKÝ, B. 1974: Das frühmittelalterliche Nitrava. In: Vor- und Frühformen der europäischen Stadt im Mittelalter, vol. 2, Göttingen, 159–175.
- PLEINER, R. 1958: Základy slovanského železárskeho hutníctví v českých zemích. Praha.
- PLEINER, R. 1962: Staré Evropské kovářství. Stav metalografického výzkumu. Praha.
- PRIBULOVÁ, A. / MIHOK, L. / STAŠŠÍKOVÁ–ŠTUKOVSKÁ, D. 2002: Železiarske trosky z nálezov pozostatkov pecí v Nitre na Leningradskej ulici. Archeologia technica 13, Brno 2002, 18–22.
- STAŠŠÍKOVÁ–ŠTUKOVSKÁ, D. / PLŠKO, A. 2003: K otázke interpretácie sklovitej hmoty z tzv. sklárskych pecí v Nitre. Archeologia technica 14, Brno 2003, 27–34.